



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C30B 23/00 (2006.01)  
C30B 29/38 (2006.01)  
C30B 29/40 (2006.01)  
C30B 29/66 (2006.01)  
C01B 21/072 (2006.01)  
B82B 3/00 (2006.01)  
B82Y 40/00 (2011.01)  
B82Y 20/00 (2011.01)  
B82Y 5/00 (2011.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C30B 23/00 (2020.02); C30B 29/38 (2020.02); C30B 29/40 (2020.02); C30B 29/66 (2020.02); C01B 21/0722 (2020.02); B82B 3/0014 (2020.02); B82Y 5/00 (2020.02); B82Y 20/00 (2020.02); B82Y 40/00 (2020.02); Y10S 977/816 (2020.02); Y10S 977/833 (2020.02); Y10S 977/904 (2020.02); Y10S 977/932 (2020.02); C01P 2004/03 (2020.02); C01P 2004/40 (2020.02); C01P 2004/42 (2020.02); C01P 2004/62 (2020.02); C01P 2004/64 (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2019112096, 22.04.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
22.04.2019

Дата регистрации:  
11.12.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.04.2019

(43) Дата публикации заявки: 22.10.2020 Бюл. № 30

(45) Опубликовано: 11.12.2020 Бюл. № 35

Адрес для переписки:

620002, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул.  
Мира, 19, Центр интеллектуальной  
собственности, Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Афонин Юрий Дмитриевич (RU),  
Чайкин Дмитрий Витальевич (RU),  
Вохминцев Александр Сергеевич (RU),  
Вайнштейн Илья Александрович (RU),  
Шульгин Борис Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Уральский федеральный  
университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2437968 C1, 27.12.2011. RU  
2074109 C1, 27.02.1997. RU 2617495 C1,  
25.04.2017. RU 2312060 C2, 10.12.2007. GLEN  
A.SLACK et al, Growth of high purity AlN  
crystals, "Journal of Crystal Growth", 1976, Vol.34,  
No.2, pp 263-279.

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУБМИКРОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической технологии субмикронных кристаллов нитрида алюминия в форме гексагональных призм и комбинации гексагональной призмы с дипирамидой и пинакоидом, которое может быть использовано при создании элементов нано-, микро- и оптоэлектроники, а также люминесцентно-активных микроразмерных сенсоров медико-биологического назначения. Гранулы металлического алюминия смешивают с порошком трифторида алюминия в

соотношении 1:1 – 3:1 и нагревают смесь до температуры образования паров субфторида алюминия, равной 1050 – 1150°C, в атмосфере аммиака, подаваемого в пространство над жидким алюминием с объемной скоростью подачи ниже 50 мл/мин при абсолютном давлении 0,03 – 0,07 МПа. Технический результат состоит в получении кристаллов нитрида алюминия с одинаковым фракционным размером от 70 нм до 1 мкм. 3 ил., 2 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*C30B 23/00* (2006.01)  
*C30B 29/38* (2006.01)  
*C30B 29/40* (2006.01)  
*C30B 29/66* (2006.01)  
*C01B 21/072* (2006.01)  
*B82B 3/00* (2006.01)  
*B82Y 40/00* (2011.01)  
*B82Y 20/00* (2011.01)  
*B82Y 5/00* (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C30B 23/00* (2020.02); *C30B 29/38* (2020.02); *C30B 29/40* (2020.02); *C30B 29/66* (2020.02); *C01B 21/0722* (2020.02); *B82B 3/0014* (2020.02); *B82Y 5/00* (2020.02); *B82Y 20/00* (2020.02); *B82Y 40/00* (2020.02); *Y10S 977/816* (2020.02); *Y10S 977/833* (2020.02); *Y10S 977/904* (2020.02); *Y10S 977/932* (2020.02); *C01P 2004/03* (2020.02); *C01P 2004/40* (2020.02); *C01P 2004/42* (2020.02); *C01P 2004/62* (2020.02); *C01P 2004/64* (2020.02)

(21)(22) Application: 2019112096, 22.04.2019

(24) Effective date for property rights:  
22.04.2019Registration date:  
11.12.2020

Priority:

(22) Date of filing: 22.04.2019

(43) Application published: 22.10.2020 Bull. № 30

(45) Date of publication: 11.12.2020 Bull. № 35

Mail address:

620002, Sverdlovskaya obl., g. Ekaterinburg, ul.  
Mira, 19, Tsentr intellektualnoj sobstvennosti,  
Marks T.V.

(72) Inventor(s):

Afonin Yuriy Dmitrievich (RU),  
 Chaikin Dmitrii Vitalievich (RU),  
 Vokhmintsev Alexander Sergeevich (RU),  
 Weinshtein Ilya Aleksandrovich (RU),  
 Shulgin Boris Vladimirovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal State Autonomous Educational  
 Institution of Higher Education Ural Federal  
 University named after the first President of  
 Russia B.N.Yeltsin (RU)

(54) **METHOD OF PRODUCING SUBMICRON CRYSTALS OF ALUMINIUM NITRIDE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to chemical engineering of submicron aluminium nitride crystals in the form of hexagonal prisms and a combination of a hexagonal prism with a dipyrmaid and pinacoid, which can be used in creating elements of nano-, micro- and optoelectronics, as well as luminescent-active micro-size sensors for medical and biological purposes. Granules of metal aluminium are mixed with powder of aluminium trifluoride in ratio 1:1–3:1 and mixture

is heated to temperature of formation of aluminium sub-fluoride vapours, equal to 1050–1150 °C, in an ammonia atmosphere fed into space above liquid aluminium with volumetric feed rate below 50 ml/min at absolute pressure 0.03–0.07 MPa.

EFFECT: technical result consists in obtaining aluminium nitride crystals with the same fractional size from 70 nm to 1 μm.

1 cl, 3 dwg, 2 ex

Изобретение относится к химической технологии получения соединений алюминия, а именно к технологии получения субмикронных кристаллов нитрида алюминия в форме гексагональных призм и в форме комбинации гексагональной призмы с дипирамидой и пинакоидом, имеющих одинаковый фракционный размер от 70 нм до 1 мкм. Изобретение может быть использовано при разработке нано-, микро- и оптоэлектронных устройств, подложек и элементов, включая элементы нано-оптоэлектроники и люминесцентно-активные микроразмерные сенсоры медико-биологического назначения.

Нитрид алюминия AlN является перспективным материалом для создания мощных светоизлучающих и лазерных устройств в УФ и видимой области спектра благодаря широкой запрещенной зоне 6.2 эВ, высокой теплопроводности и электроизоляционным свойствам (Т. Я. Косолапова, Т. В. Андреева, Т. Б. Бартницкая и др. Неметаллические тугоплавкие соединения. М. Металлургия, 1985, – 224 с.). Однако, как правило, частицы коммерческих порошков AlN имеют размеры, превышающие 1 мкм.

Известен способ выращивания объемных монокристаллов нитрида алюминия из смеси азота и паров алюминия, включающий размещение в ростовой камере друг напротив друга подложки и источника паров алюминия, нагрев и поддержание рабочих температур источника и подложки, обеспечивающих соответственно образование паров алюминия в составе смеси, и рост монокристалла нитрида алюминия на подложке (патент РФ №2330905, МПК С30В 23/00, опубл. 10.08.08. Бюл. №22). В известном способе для очищения подложки и источника паров алюминия от летучих примесей предварительно осуществляют нагрев подложки до температуры 1500 – 1700°C при давлении не выше  $10^{-3}$  мм рт.ст. Затем для подавления излишнего испарения и исключения возможности роста поликристаллов в ростовую камеру напускают азот до давления 0.9 – 1 атм, после чего продолжают нагрев до рабочей температуры. Однако известный способ не позволяет получать кристаллы AlN размером менее 1 мкм.

Разработан способ получения монокристаллов AlN путем газофазной эпитаксии из смеси, содержащей источники AlN и  $\text{NH}_3$ , включающий размещение в ростовой камере друг напротив друга источника Al и обращенной к нему ростовой поверхностью подложки, образующих ростовую зону, создание в ростовой зоне потока  $\text{NH}_3$ , нагрев источника Al и подложки до температур, обеспечивающих рост монокристалла AlN на подложке (патент РФ №2468121, МПК С30В 23/00, опубл. 27.11.12. Бюл. №33). В качестве источника Al используют только свободный Al, подложку предварительно обрабатывают Ga и/или In, после чего охлаждают источник Al до температуры 800 – 900°C и осуществляют отжиг подложки путем нагрева ее до температуры 1300 – 1400°C с последующим ее охлаждением до температуры нитридации ее ростовой поверхности; после охлаждения подложки в ростовую зону подают  $\text{NH}_3$  в течение 8 – 15 минут, а затем повышают температуру источника Al и вместе с  $\text{NH}_3$  подают в ростовую зону пары Al; монокристалл AlN на начальном этапе роста до достижения толщины 1 – 10 мкм выращивают со скоростью не более 10 мкм/час, а затем увеличивают скорость роста до 100 – 200 мкм/час. Однако описанный способ не позволяет получать субмикронные кристаллы AlN и требует для своего осуществления дорогостоящего вакуумного оборудования.

Монокристаллический нитрид алюминия может быть получен выращиванием монокристалла AlN на затравочном кристалле с использованием устройства для производства монокристаллического AlN, содержащего тигель, причем тигель содержит внутренний тигель и внешний тигель; внутренний содержит исходный AlN и затравочный

кристалл, указанные исходный AlN и затравочный кристалл расположены внутри внутреннего тигля таким образом, чтобы находится напротив друг друга; внутренний тигель содержит единый корпус из металла, имеющего ионный радиус, превышающий ионный радиус Al, или содержит нитрид металла; внешний тигель содержит нитрид бора, и внешний тигель также покрывает внутренний тигель, причем способ включает: стадию заполнения внутренней части тигля атмосферой газообразного азота, а также стадии нагрева тигля и уменьшения давления внутри внутреннего тигля (патент РФ №2485219, МПК C30B 23/00, опубл. 20.06.13. Бюл. №17). Однако реализация способа требует значительного времени из-за использования множества различных исходных материалов.

Существует способ производства нитрида алюминия в виде нитевидных кристаллических волокон со средним диаметром менее 100 нм и с соотношением длины волокна к диаметру более 100, включающий взаимодействие нагретого алюминия с азотом и галогенидами алюминия (III), скорость подачи которых находится на уровне 0.1 – 6.0 см<sup>3</sup>/мин на каждый 1 см<sup>2</sup> поверхности конденсации, весь процесс синтеза ведут в реакционной камере, куда в процессе синтеза нитевидных волокон AlN поступают реагенты в результате испарения порошка тригалогенида алюминия из находящегося внутри реакционной камеры внешнего тигля, а конденсацию ведут на поверхности жидкого Al, находящегося в малом внутреннем тигле, который в свою очередь находится внутри внешнего тигля в той же реакционной камере. Реакционная камера во время процесса синтеза заполняется азотсодержащим газом, подаваемым в необходимом количестве в область над жидким Al (патент РФ №2617495, МПК C30B 23/00, опубл. 25.04.17. Бюл. №12). Недостатком получаемых волокон по известному способу является их малый диаметр (менее 100 нм), что ограничивает возможности их применения в качестве подложек для микро- и оптоэлектроники.

Наиболее близким к заявляемому является способ получения микрокристаллов нитрида алюминия правильной гексагональной формы из смеси газа и паров алюминия, включающий размещение нанопорошка Al между полюсами постоянного магнита и его нагрев в режиме теплового взрыва. Процесс осуществляют в атмосфере воздуха при давлении 1 атм и магнитном поле напряженностью 1500 эрстед (патент РФ №2437968, МПК C30B 23/00, опубл. 27.12.11. Бюл. №36). Данный способ позволяет получить кристаллы AlN преимущественно микронного размера. Другим недостатком является необходимость использовать нанопорошок Al в качестве источника Al и дополнительно прикладывать магнитное поле для получения кристаллов правильной гексагональной формы, что приводит к высокой стоимости синтезированных образцов AlN, полученных данным способом.

Технической проблемой является создание способа, возможности/характеристики которого удовлетворяют требованиям снижения размеров кристаллов нитрида алюминия, имеющих, во-первых, близкий к одинаковому фракционный размер, и во-вторых, имеющих размер существенно не превышающий 1 мкм.

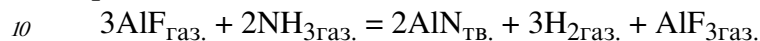
Решение данной проблемы обеспечивается при осуществлении способа, включающего взаимодействие паров алюминия с трифторидом алюминия и аммиаком и последующую конденсацию конечно продукта. Внутри реакционной камеры смешивали гранулы металлического алюминия с порошком трифторида алюминия в соотношении 1:1 – 3:1 и нагревали до температуры 1050 – 1150°C достаточной для образования паров субфторида алюминия. Во внутреннее пространство реакционной камеры в область над жидким алюминием подавали аммиак с объемной скоростью подачи ниже 50 мл/мин при абсолютном давлении 0.03 – 0.07 МПа. При большей скорости подачи возможно

удаление газообразных реагентов из зоны реакции. Конденсацию конечного продукта вели на поверхности жидкого алюминия и стенках реакционной камеры.

Суть метода заключается в следующем: расплавленный Al взаимодействует с парами  $\text{AlF}_3$  с образованием газообразного  $\text{AlF}$  по реакции:



В газовой фазе  $\text{AlF}$  реагирует с  $\text{NH}_3$  и в результате образуются зародыши твердой фазы  $\text{AlN}$ . Продуктом реакции также является  $\text{H}_2$ , поток которого поддерживает зародыши в газовом объеме.



В процессе синтеза зародыши увеличиваются и осаждаются, а затем из них формируются субмикронные кристаллы  $\text{AlN}$  в форме гексагональных призм, а также в форме комбинации гексагональной призмы с дипирамидой и пинакоидом с характерными размерами от 70 нм до 1 мкм (фиг. 1). Образующийся также  $\text{AlF}_3$  может

повторно вступать в реакцию с Al.

Способ иллюстрируется следующими примерами выполнения.

Пример 1. Способ получения субмикронных кристаллов нитрида алюминия

Исходные гранулы металлического Al смешивают с порошком  $\text{AlF}_3$  в тигле в

соотношении 1:1 и испаряют в реакционной камере при температуре 1050°C. В  
пространство над тиглем подают  $\text{NH}_3$  с объемной скоростью ниже 50 мл/мин при  
абсолютном давлении 0.03 МПа. Продолжительность процесса синтеза составляла 4.5  
часа. За это время на стенках тигля и поверхности жидкого Al образовался белый  
порошок из микрочастиц кристаллического  $\text{AlN}$ . Анализ снимков, полученных с  
помощью растрового электронного микроскопа Sigma VP Carl Zeiss, показал, что  $\text{AlN}$   
представляет собой кристаллы в виде гексагональных призм правильной геометрической  
формы и комбинации гексагональной призмы с дипирамидой и пинакоидом, имеющие  
фракционный размер от 70 нм до 1 мкм (фиг. 2) По результатам химического анализа  
с использованием энергодисперсионного детектора X-max Oxford Instruments определено,  
что микрочастицы имеют нестехиометрию по Al с соотношением  $\text{Al:N} = 0.9:1$ .  
Основными примесями являются O (1.6 ат. %) и Si (0.5 ат. %). С помощью  
рентгенофазового анализа на дифрактометре X'PertPro MPD PANalytical установлено,  
что продуктом синтеза является гексагональный нитрид алюминия.

Пример 2. Способ получения субмикронных кристаллов нитрида алюминия

Исходные гранулы металлического Al смешивают с порошком  $\text{AlF}_3$  в тигле в  
соотношении 3:1 и испаряют в реакционной камере при температуре 1150°C. В  
пространство над тиглем подают  $\text{NH}_3$  с объемной скоростью ниже 50 мл/мин при  
абсолютном давлении 0.07 МПа. Продолжительность процесса синтеза составляла 4.5  
часа. За это время на стенках тигля и поверхности жидкого Al образовался белый  
порошок из микрочастиц кристаллического  $\text{AlN}$ . РЭМ-снимки этих кристаллов  
приведены на фиг. 3. Как видно из фиг. 3,  $\text{AlN}$  имеет вюрцитную гексагональную  
структуру с преимущественным размером фракции в диапазоне 0.1 – 0.6 мкм.  
Рентгенофазовый анализ конечного продукта показал, что синтезированный  
субмикронный порошок состоит из кристаллов гексагонального  $\text{AlN}$ .

Техническим результатом является расширение арсенала известных технологий  
получения нитрида алюминия путем создания дополнительного способа получения  
субмикронных гексагональных кристаллов нитрида алюминия с одинаковым  
фракционным размером от 70 нм до 1 мкм.

## (57) Формула изобретения

Способ получения субмикронных кристаллов нитрида алюминия, включающий взаимодействие паров алюминия с азотсодержащим газом, отличающийся тем, что гранулы металлического алюминия смешивают с порошком трифторида алюминия в соотношении 1:1 – 3:1 и нагревают смесь до температуры 1050 – 1150°C в атмосфере аммиака, подаваемого в пространство над жидким алюминием с объемной скоростью подачи ниже 50 мл/мин при абсолютном давлении 0,03 – 0,07 МПа.

10

15

20

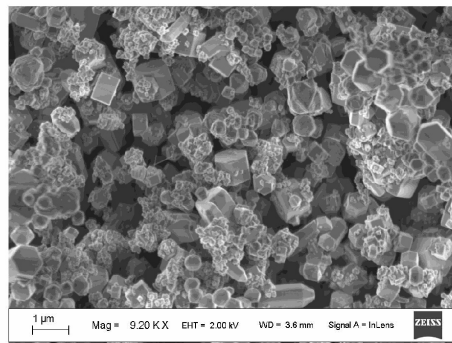
25

30

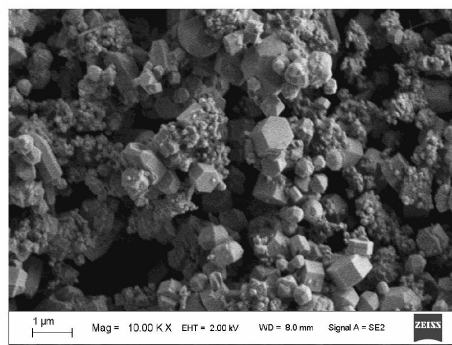
35

40

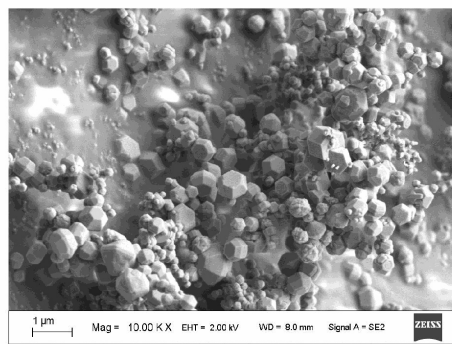
45



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3